



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0035127  
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 05월 31일  
Date of Application MAY 31, 2003

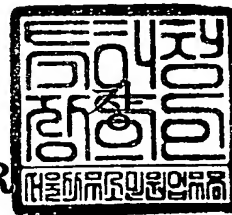
출원인 : 한국과학기술연구원  
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY



2003 년 12 월 08 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.05.31
【발명의 명칭】	무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Method to manufacture composite polymer electrolyte membranes coated with inorganic thin films for fuel cells
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	김영철
【대리인코드】	9-1998-000040-3
【포괄위임등록번호】	2001-021022-3
【대리인】	
【성명】	김순영
【대리인코드】	9-1998-000131-1
【포괄위임등록번호】	2001-021026-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	하흥용
【성명의 영문표기】	HA, Heung-Yong
【주민등록번호】	601003-1389919
【우편번호】	139-200
【주소】	서울특별시 노원구 상계동 1078 현대 2차 Apt. 202-1408
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	곽순종
【성명의 영문표기】	KWAK, Soon Jong
【주민등록번호】	620321-1000919
【우편번호】	139-229
【주소】	서울특별시 노원구 중계본동 라이프 Apt. 109동 1407호
【국적】	KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 김대진  
【성명의 영문표기】 KIM,Daejin  
【주민등록번호】 750423-1785511  
【우편번호】 780-904  
【주소】 경상북도 경주시 건천읍 모량1리 190  
【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 심준호  
【성명의 영문표기】 SHIM, Juno  
【주민등록번호】 680715-1058315  
【우편번호】 152-093  
【주소】 서울특별시 구로구 개봉3동 358-14 은하빌라 201호  
【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 오인환  
【성명의 영문표기】 OH, In-Hwan  
【주민등록번호】 570914-1144514  
【우편번호】 139-229  
【주소】 서울특별시 노원구 중계본동 신안동진 Apt. 101-803  
【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 홍성안  
【성명의 영문표기】 HONG, Seong-Ahn  
【주민등록번호】 501111-1010413  
【우편번호】 135-090  
【주소】 서울특별시 강남구 삼성동 78-4 청구 Apt. 102-1301  
【국적】 KR

## 【발명자】

【성명의 국문표기】 임태훈  
【성명의 영문표기】 LIM, Tae-Hoon  
【주민등록번호】 570320-1051821

**【우편번호】** 138-200  
**【주소】** 서울특별시 송파구 문정동 웨밀리 Apt. 220-603  
**【국적】** KR  
**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 남석우  
**【성명의 영문표기】** NAM, Suk-Woo  
**【주민등록번호】** 580618-1041911  
**【우편번호】** 130-050  
**【주소】** 서울특별시 동대문구 회기동 65 신현대 Apt. 6-1506  
**【국적】** KR  
**【심사청구】** 청구  
**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의  
한 출원심사 를 청구합니다. 대리인  
김영철 (인) 대리인  
김순영 (인)  
**【수수료】**  
**【기본출원료】** 20 면 29,000 원  
**【가산출원료】** 8 면 8,000 원  
**【우선권주장료】** 0 건 0 원  
**【심사청구료】** 19 항 717,000 원  
**【합계】** 754,000 원  
**【감면사유】** 정부출연연구기관  
**【감면후 수수료】** 377,000 원  
**【첨부서류】** 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 연료전지에 사용되는 고분자 전해질막의 메탄올 크로스오버 현상을 줄이고, 전지의 성능을 향상시키기 위해 플라즈마 화학기상증착(PECVD) 방법 또는 리액티브 스퍼터링(Reactive Sputtering) 방법으로 고분자 전해질막 표면에 무기질 박막을 코팅하는 복합 고분자 전해질막의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법은 플라즈마 화학기상 증착법 또는 리액티브 스퍼터링법을 이용하여 상용의 연료전지용 고분자 전해질막의 표면에 무기질 박막을 코팅하여 복합막을 얻는 것을 특징으로 한다. 이 때, 무기질 박막을 형성시키는데 사용되는 무기질은 실리콘 옥사이드( $\text{SiO}_2$ ), 티타늄 옥사이드( $\text{TiO}_2$ ), 지르코늄 옥사이드( $\text{ZrO}_2$ ), 지르코늄 포스페이트( $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ), 제올라이트, 실리카라이트 및 알루미늄 옥사이드( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )로 구성되는 군으로부터 1 이상 선택된다.

본 발명은 PECVD 장치 또는 리액티브 스퍼터링 장치를 이용하여 연료전지용 고분자 전해질막에 무기질 박막을 코팅함으로써, 고분자 전해질막의 이온 전도도를 크게 감소시키지 않으면서 메탄올 크로스오버를 상당히 감소시키며, 연료전지에 적용하였을 때 높은 전지 성능을 구현할 수 있다.

## 【대표도】

도 3

## 【색인어】

연료전지, 복합고분자 전해질막, 무기질 박막, 플라즈마 화학기상 증착, 리액티브 스퍼터링, 메탄올 크로스오버, 이온 전도도, 메탄올 투과도

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법{Method to manufacture composite polymer electrolyte membranes coated with inorganic thin films for fuel cells}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따라 연료전지용 고분자 전해질막에 무기질 박막을 코팅하는 데 사용되는 플라즈마 화학기상 증착(PECVD) 장치의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 3에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막 표면의 전자주사현미경(SEM) 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 5에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막과 기존 고분자 전해질막의 특성 인자를 비교한 그래프이다.

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<4> 본 발명은 연료전지에 사용되는 고분자 전해질막의 제조 방법 및 이 전해질막의 응용에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 플라즈마 화학기상 증착법(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition; 이하 'PECVD법') 또는 리액티브 스퍼터링법(Reactive Sputtering)을 이용하여 상용의 연료전지용 고분자 전해질막의 표면에 무기질 박막을 코팅함으로써, 이온 전도도는 크게 감소시키지 않으면서 메탄을 투과도를 크게 줄여, 기존의 나피온 개질막이나 다른 합성 고분자 전해질막들보다 더 낮은 메탄을 투과도를 보이고, 궁극적으로 메탄을 연료전지의 성능을 향상

시키는, 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법 및 이 방법에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막에 관한 것이다.

<5> 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막을 채용한 전해질막-전극 접합체(membrane-electrode assembly, 이하 'MEA')와 연료 전지, 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

<6> 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, 이하 DMFC)는, 수소를 사용하는 고분자 전해질 연료전지와 동일한 구조 및 작동원리를 갖고 있으나, 연료로서 수소 대신 메탄올을 직접 애노드(anode)에 공급하여 사용하는 형태이다. 따라서, 직접 메탄올 연료전지는 연료공급 체계가 단순하고 전체 장치가 간단하여 소형화가 가능하다. 이외에도, 직접 메탄올 연료전지는 사용되는 메탄올과 물의 액체 연료가 냉각수의 기능도 하고, 장치의 무게가 작고 가벼우며, 작동 온도가 기존의 연료전지보다 매우 낮고, 연료 보충이 용이하여 장시간 사용이 가능하다는 장점이 있다.

<7> 그러나, 직접 메탄올 연료전지는 메탄올 산화에 따른 낮은 전극 활성, 반응생성물인 일산화탄소에 의한 백금 촉매의 피독, 및 고분자 전해질 연료전지에 비해 낮은 전력 밀도 등의 단점이 있다. 또한, 직접 메탄올 연료전지는 과도한 백금 촉매 사용량, 장기 성능 저하, 및 직접 메탄올 연료전지에 있어서 가장 큰 문제점인 메탄올 크로스오버에 따른 성능 감소 등의 문제점이 있다.

<8> 직접 메탄올 연료전지는 소형 배터리와 같은 용량의 제한이나 충전시간에 따른 불편함을 해소시킬 수 있어서 휴대폰이나 PDA, 노트북 PC와 같은 휴대용 전원으로의 사용 가능성이 매우 높다. 나아가, 직접 메탄올 연료전지는 그 성능이 더욱 향상된다면, 자동차용 전원으로써도 사용할 수 있다.

- <9> 이러한 직접 메탄올 연료전지에서 전해질막은 애노드와 캐소드 사이에서 수소이온의 전달체 역할을 하는 동시에 메탄올과 산소의 접촉을 막는 역할도 한다. 따라서, 연료전지용 고분자 전해질막은 수소이온 전도성은 높으면서, 전자의 전도성은 낮아야 한다. 또한, 연료전지용 고분자 전해질막은 이온의 이동에 비하여 메탄올이나 물의 이동이 적어야 하며, 기계적, 열적 및 화학적 안정성이 높아야 한다.
- <10> 그러나, 일반적으로 사용되는 듀폰사(DuPont)의 나피온막 (Nafion membrane)이나 다른 상용막들은 이온 전도도가 우수하긴 하나, 메탄올이 산화극에서 환원극으로 투과하여 넘어가는 문제점이 있다. 이렇게 크로스오버된 메탄올은 환원극에서 산화되어 백금 촉매를 피독시키고 혼합전위를 발생시켜 결국 전체 전위를 떨어뜨려 셀 성능을 감소시키게 된다.
- <11> 상기와 같은 직접 메탄올 연료전지에서의 메탄올 크로스오버 문제를 해결하기 위해 여러 가지 연구가 진행되어 왔다. 이러한 연구 방향을 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 첫째는 새로운 합성 고분자 전해질막을 개발하는 것이고, 둘째는 기존의 상업용 전해질막을 개질하는 것이다.
- <12> 먼저 합성 고분자 전해질막을 개발한 예로서, 미국 특허 제6,503,378호는 산성 작용기와 양이온 작용기가 결합된 친수성 영역과 소수성의 탄화수소 영역을 공유결합으로 형성시켜 열적, 화학적, 기계적 물성이 우수한 연료전지용 고분자 전해질막을 제조하였다. 그러나, 이 방법은 메탄올 크로스오버를 줄이지 못한 단점이 있다.
- <13> 대한민국 특허출원 공개번호 제2003-0004065호에서는 트리플루오로스티렌과 치환된 비닐 화합물을 기초로 한 부분불소화된 공중합체 및 이로부터 형성된 이온 전도성 고분자 전해질막을 제조하였다. 이 방법은 저렴한 가격으로 전해질막의 제조가 가능하고, 전해질막의 기계적



물성이 우수하며, 팽윤(swelling) 정도를 종래의 경우에 비해 줄일 수 있다고 보고하고 있으나, 역시 메탄을 투과도를 줄인 결과는 제시하지 못하고 있다.

<14> 대한민국 특허출원 공개번호 제2002-0074582호에서는 고분자 매트릭스내에 퍼플루오리네이트 이오노머를 첨가하여 혼합 고분자 용액을 제조한 후 캐스팅법으로 고분자막을 제조하고 양면에 플루오리네이트 이오노머를 코팅하여 복합막을 제조하였다. 이 방법은 기존의 나피온보다 낮은 제조비용으로 복합막의 제조가 가능하고, 성능 특성이 우수하다고 기재하고 있으나, 복합막의 기계적 물성이 떨어지고, 제조공정이 복잡하다는 단점이 있다.

<15> 두 번째로 나피온 고분자 전해질막을 개질한 예로서, 나피온 115와 실리콘 에톡사이드 (TEOS)를 사용하여 졸-겔 공정으로 나피온/실리콘 복합막을 제조한 방법이 있는데[D. H. Jung, S. Y. Cho, D. H. Peck, D. R. Shin and J. S. Kim, Journal of Power Sources, 4683 1-5 (2002)], 이 경우 실리콘 산화물의 함량이 증가할수록 메탄을 투과도가 감소함을 확인하였다. 또한, 상기 방법에 의한 막을 사용한 셀은 120℃, 0.5V에서 650mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 보여 상용 막보다 높은 성능을 나타냈다고 보고하고 있다. 그러나, 이 방법에 의한 경우 이온 전도도가 나피온 보다 감소하게 되고, 실리콘 함량이 12% 이상 증가할 때는 오히려 성능이 감소하는 단점을 가지고 있다.

<16> 나피온 막에 스크린 프린팅법으로 폴리벤지이미다졸층을 형성시킴으로써, 40~60% 낮은 메탄을 투과도를 보이고, 셀 성능이 46% 향상된 복합고분자 전해질막이 제조되었는데[L. J. Hobson, Y. Nakano, H. Ozu and S. Hayase, Journal of Power Sources, 104, 1(2002)], 이 경우 이온 전도도가 나피온에 비하여 약 50% 감소하는 단점이 있다.

<17> 또한, 나피온 막을 35kV의 가속전압에서 9.2 μC/cm<sup>2</sup>의 전자빔에 노출시켜 표면처리함으로써, 셀 성능이 51% 향상된 개질막이 제조되었으나[L. J. Hobson, H. Ozu, M. Yamaguchi, and

Hayase, Journal of The Electrochemical Society, 148, 10 (2001)], 이 개질막은 메탄올 크로스오버를 나피온에 비하여 거의 줄이지 못하고, 표면에 달려 있던 술폰기가 상당히 제거되어 버리는 단점이 있다.

<18> 따라서, 기존의 연료전지용 고분자 전해질막들의 단점을 보완하고, 메탄올 크로스오버를 더욱 줄여 연료전지의 성능을 높일 수 있는, 새로운 연료전지용 고분자 전해질막 제조 방법이 요구된다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<19> 본 발명은 상기의 고분자 전해질막들의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은, PECVD법 또는 리액티브 스퍼터링법을 이용하여 연료전지용 고분자 전해질막의 표면에 무기질 박막을 코팅함으로써, 이온 전도도는 크게 감소시키지 않으면서 메탄올 투과도를 크게 줄여 기존의 나피온 개질막이나 다른 합성 고분자 전해질막들보다 더 낮은 메탄올 투과도를 보이고, 궁극적으로 메탄올 연료전지의 성능을 향상시키는, 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합 고분자 전해질막의 제조 방법 및 이 방법에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합 고분자 전해질막을 제공하는 것이다.

<20> 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 방법에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합 고분자 전해질막을 채용한 전해질막-전극 접합체 (membrane- electrode assembly, 이하 'MEA')와 연료전지, 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

#### 【발명의 구성 및 작용】

<21> 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합 고분자 전해질막의 제조 방법은, 플라즈마 화학기상 증착법 또는 리액티브 스퍼터링법

을 이용하여 연료전지용 고분자 전해질막의 표면에 무기질 박막을 코팅하여 복합막을 얻는 것을 특징으로 한다.

<22> 본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 상기 무기질 박막을 구성하는 무기질은 실리콘 옥사이드( $\text{SiO}_2$ ), 티타늄 옥사이드( $\text{TiO}_2$ ), 지르코늄 옥사이드( $\text{ZrO}_2$ ), 지르코늄 포스페이트( $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ), 제올라이트, 실리카라이트 및 알루미늄 옥사이드( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )로 구성되는 군으로부터 1 이상 선택되는 것을 특징으로 한다.

<23> 본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 상기 연료전지용 고분자 전해질막은 과불소화술폰산 계통인 나피온막(듀폰사), 다우막(다우케미컬사), 플레미온막(아사히그라스사), 아씨플렉스막(아사히케미컬사), 밤막(발라드사) 또는 고어막(고어사); 탄화수소계열의 수소이온전도성 고분자인 술폰화 폴리술폰, 술폰화 폴리 에틸렌, 술폰화 폴리프로필렌, 술폰화 폴리스티렌, 술폰화 폴리페놀포름알데하이드, 폴리스티렌 다이비닐벤젠 술폰산, 술폰화 폴리벤지이미다졸, 술폰화 폴리아미드 또는 술폰화 폴리에테르-에테르 케톤으로 제조된 전해질막; 또는 플루오르계열의 수소이온전도성 고분자인 술폰화 폴리비닐리덴 플루오라이드, 술폰화 폴리테트라플루오르에틸렌 또는 플루오르화 에틸렌 프로필렌으로부터 제조된 전해질막인 것을 특징으로 한다.

<24> 본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 상기 플라즈마 화학기상 증착시 단량체로서 알루미늄, 티타늄, 실리콘, 또는 지르코늄이 포함된 유기금속화합물로 구성되는 군으로부터 1 이상 선택되는 반응물을, 산소, 질소, 수소, 수증기, 및 알곤 기체로 구성되는 군으로부터 1 이상 선택되는 기체와 함께 사용하는 것을 특징으로 한다.

- <25> 본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 상기 유기금속화합물은 트리메틸디실록산(TMDSO), 헥사메틸 디실록산(hexamethyl disiloxane, HMDSO), 헥사메틸디실란, 테트라에틸 오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS), 테트라메틸 오르소실리케이트(tetramethyl orthosilicate), 테트라부틸 오르소실리케이트(tetrabutyl orthosilicate), 테트라이소프로필 오르소실리케이트(tetraisopropyl orthosilicate), 알루미늄 메톡사이드, 알루미늄 에톡사이드, 알루미늄 부톡사이드, 알루미늄 이소프로폭사이드, 타이타늄에톡사이드, 타이타늄메톡사이드, 타이타늄부톡사이드, 타이타늄이소프로폭사이드, 지르코늄에톡사이드, 및 지르코늄부톡사이드로 구성되는 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 한다.
- <26> 본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 상기 리액티브 스퍼터링시 순도 99% 이상의 순도를 갖는 Si, SiO<sub>2</sub>, SiNH, Al, Zr, 또는 Ti 금속 타겟을 사용하고, 초기 진공도를 1.0×10<sup>-3</sup> torr 내지 1.0×10<sup>-6</sup>torr 범위의 고진공으로 유지하는 것을 특징으로 한다.
- <27> 본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 상기 리액티브 스퍼터링시 타겟 표면의 산화층 형성을 막기 위하여, 99.9% 이상의 알곤 가스를 도입하여 타겟표면을 스퍼터링하여 깨끗하게 한 후 무기막을 증착하는 것을 특징으로 한다.
- <28> 본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 상기 플라즈마 화학기상 증착 장치 또는 리액티브 스퍼터링 장치의 마이크로파 출력의 범위는 10와트 내지 500와트인 것을 특징으로 한다.

- <29>        본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 상기 플라즈마 화학기상 증착 장치 또는 리액티브 스퍼터링 장치의 반응기내 압력 범위는 1.0 내지 1000밀리토르인 것을 특징으로 한다.
- <30>        본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 상기 플라즈마 화학기상 증착 장치 또는 리액티브 스퍼터링 장치의 알곤 전처리 전자 파 출력의 범위는 10와트 내지 500와트인 것을 특징으로 한다.
- <31>        본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 상기 플라즈마 화학기상 증착 장치의 알곤 전처리 압력 범위가 1.0 내지 500밀리토르인 것을 특징으로 한다.
- <32>        본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 상기 플라즈마 화학기상 증착 장치의 반응기내 반응기체 압력의 범위가 10 내지 500밀리토르인 것을 특징으로 한다.
- <33>        본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 상기 플라즈마 화학기상 증착 장치의 전극간 거리는 1 내지 30센티미터인 것을 특징으로 한다.
- <34>        본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 상기 무기질 박막의 두께는 1.0 내지 500 나노미터인 것을 특징으로 한다.
- <35>        본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법에 있어서, 연료전지 제조시 전극과의 접촉성을 증가시키기 위해, 상기 무기질 박막의 코팅 후,

상용 고분자 전해질막의 이오노머 용액을 물과 이소프로필 알코올 용매에 섞어 복합막 표면에 코팅시키는 과정을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

<36> 본 발명에 의한 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막은, 상기에 기재된 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.

<37> 본 발명에 의한 전해질막-전극 접합체는 상기에 기재된 방법에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막을 채용한다.

<38> 본 발명에 의한 전해질막-전극 접합체의 제조 방법은, 상기에 기재된 방법에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막에 전극용 촉매혼합물을 직접 코팅하는 공정을 거치는 것을 특징으로 한다. 상기 전극 촉매의 직접 코팅은 전해질막과 전극과의 접촉저항을 줄이기 위한 것으로서, 전극은 촉매와 수소이온전도성 물질로 구성된다.

<39> 본 발명에 의한 연료전지는 상기에 기재된 방법에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막을 채용한다.

<40> 플라즈마 화학기상 증착은 기체 및 유기화합물의 증기들이 저압 상태에서 플라즈마로 전환될 때 고분자 물질이 생성되면서 기판의 표면에 박막의 형태로 코팅되는 현상을 이용하는 기술이다. 고분자 중합 반응이 진공에 가까운 상태에서 진행된다면, 합성된 고분자는 주위에 있는 고체들의 표면에서 박막으로 성장한다. 따라서, PECVD는 박막 제조 및 고체의 표면 개질에 적합한 기술이다. PECVD의 장점에는 아래와 같은 것들이 있다.

<41> ① 흠이 없이 균일하게 코팅할 수 있다.

<42> ② 단량체가 반응기들을 가지고 있지 않더라도 중합시킬 수 있으므로 선택할 수 있는 코팅 소재의 폭이 넓다.

<43> ③ 진공에서 안정한 물질이면 어떠한 물질에도 코팅할 수 있다.

<44> ④ 코팅된 박막의 접착력이 우수하다.

<45> ⑤ 건식 방법이므로 용매에 의한 환경오염이 없다

<46> ⑥ 코팅 소재와 에너지의 소비량이 적어 경제적이다.

<47> PECVD에 의한 박막은 일반적으로 매우 높은 가교결합 및 치밀한 구조를 갖고 있고 내용제성, 열적 안정성 등이 우수한 기계적 물성을 갖고 있으며, 제조된 박막은 핀홀(pinhole)이 없는 균일한 박막으로서 기체와 액체에 대한 우수한 차단 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. 또한 이들 박막이 기질에 대한 접착성도 우수하기 때문에 기질의 보호용 재료로 이용될 수 있다.

<48> 도 1은 본 발명에서 사용된 PECVD 장치의 개략도이다.

<49> 도 1의 PECVD 장치에 있어서, 플라즈마의 발생을 위한 주파수 13.56 MHz의 라디오파 발생기와 여기에 연결된 임피던스 정합장치를 통하여 반응기 상부의 알루미늄 전극으로 전력을 공급하였다. 반응물인 단량체의 공급 속도는 미세 유량 조절 밸브에 의해 조절되었으며 상부전극 부분으로부터 기체분사 방식에 의해 유입되었다. 개질하고자 하는 고분자 전해질막 (예, 나피온막)은 반응기안의 하부 전극 중간에 고정시켰다. 반응기의 초기 내부 압력은 1 내지 2 mTorr 이하로 감압하였다. 단량체의 유량이 일정해지면 13.56 MHz 라디오 주파수 발진기를 사용하여 원하는 방전출력에서 소정의 시간 동안 플라즈마 처리를 하였다.

<50> 리액티브 스퍼터링에 의한 화합물 박막 형성은, 산화물이나 질화물 타겟을 직접 스퍼터링하는 것보다 제조공정, 순도 및 가격면에서 유리하다. 그 이유는 타겟으로부터 튀어 나온 기체 상태의 원자는 매우 불안정한 상태이기 때문에 반응성 기체와 쉽게 반응하여 기판 위에 빠르게

박막을 형성시키기 때문이다. 리액티브 스퍼터링 도중에 기판온도를 올려주면 화합물 형성속도가 빨라져 성막속도를 증가시킬 수 있다.

- <51> 본 발명의 리액티브 스퍼터링 공정에 의한 산화물 박막형성은 실리콘, 지르코늄, 알루미늄, 타이타늄 등의 금속 타겟을 사용하고, 스퍼터링 반응기 내에 산소 또는 수증기 등을 질소 또는 알곤 기체와 함께 넣어줌으로써 금속산화물의 박막이 형성되도록 한다.
- <52> 본 발명에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막을 사용하여 직접 메탄올 연료전지를 제작할 때 상기 복합막과 전극과의 접촉저항을 줄이기 위해 상용 전해질막의 이오노머 용액을 증류수와 이소프로필알코올(IPA)에 일정 비율로 섞어 잘 교반하여 균일한 용액을 만든 후 복합막 표면에 뿌려준다.
- <53> 연료전지용 고분자 전해질 복합막의 한쪽면에는 애노드용 백금-루테늄 촉매를 코팅시키고, 그 반대편에는 캐소드용 백금 촉매를 코팅하여 MEA를 제조한다. 이때 애노드와 캐소드의 촉매 담지량은 금속기준으로 각각 0.1 내지 10mg/cm<sup>2</sup>이 되도록 한다.
- <54> 상기의 방법으로 제조된 MEA의 양쪽에 각각 지지체로 탄소천 또는 탄소종이를 대고 조립하여 단위전지를 제작한다.
- <55> 본 발명의 목적, 특징 및 장점은 본 발명의 바람직한 실시예의 설명을 고찰함으로써 더욱 명확하게 될 것이다. 다음의 실시예는 본 발명에 따른 연료전지용 고분자 전해질막의 제조 방법 및 이렇게 제조된 고분자 전해질막의 성능을 측정한 예를 보여주는 것으로서, 본 발명은 이러한 실시예에 의해 그 범위가 제한 받지 않는다.
- <56> <실시예 1>



<57> 실리콘에톡사이드(알드리치 제품)를 반응물로 사용한 PECVD법을 이용하여 나피온 115 막 (듀폰사) 표면에 실리카를 10 나노미터 두께로 코팅하여 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막을 제조하였다. 이렇게 제조된 연료전지용 고분자 전해질막의 이온 전도도는 0.091S/cm이었고, 메탄올 투과도는  $1.68 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  이었다(하기 표 1 및 2 참조).

<58> <실시예 2>

<59> 실리콘에톡사이드(알드리치 제품)를 반응물로 사용한 PECVD법을 이용하여 나피온 115 막 표면에 실리카를 30 나노미터 두께로 코팅하여 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 고분자 전해질막을 제조하였다. 이렇게 제조된 연료전지용 고분자 전해질막의 이온 전도도는 0.075S/cm이었고, 메탄올 투과도는  $8.25 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$  이었다(하기 표 1 및 2 참조).

<60> <실시예 3>

<61> 실리콘메톡사이드(알드리치 제품)를 반응물로 사용한 PECVD법을 이용하여 나피온 115막 표면에 실리카를 50 나노미터 두께로 코팅하여 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 고분자 전해질막을 제조하였다. 이렇게 제조된 연료전지용 고분자 전해질막의 이온 전도도는 0.076S/cm이었고, 메탄올 투과도는  $9.09 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$  이었다(하기 표 1 및 2 참조).

<62> <실시예 4>

<63> 알루미늄-세컨더리-부톡사이드(알드리치 제품)를 반응물로 사용한 PECVD법을 이용하여 나피온115 막 표면에 알루미늄을 70 나노미터 두께로 코팅하여 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막을 제조하였다. 이렇게 제조된 연료전지용 고분자 전해질막의 이온 전도도는 0.071S/cm이었고, 메탄올 투과도는  $7.37 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$  이었다(하기 표 1 및 2 참조).

<64> <실시예 5>

<65> 타이타늄이소프로폭사이드(알드리치 제품)를 반응물로 사용한 PECVD법을 이용하여 나피온 115 표면에 타이타늄을 70 나노미터 두께로 코팅하여 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막을 제조하였다. 이렇게 제조된 연료전지용 고분자 전해질막의 이온 전도도는  $0.072\text{S/cm}$ 이었고 메탄올 투과도는  $8.13 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$  이었다(하기 표 1 및 2 참조).

<66> 도 2는 PECVD 장치를 이용하여 나피온 115 표면에 실리카를 50 나노미터 두께로 코팅하여 전자주사현미경 (SEM)으로 관찰한 사진이다. 도 2에서 보는 바와 같이 실리카가 나피온 115 막 표면에 고르게 코팅되어 있음을 확인할 수 있다.

<67> 상기 실시예 1 내지 실시예 5에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막과 기존의 고분자 전해질막의 이온 전도도를 하기 표 1에 정리하였다.

<68> 【표 1】

	저항( $\Omega$ )	이온 전도도( $\text{S/cm}$ )
나피온 115	692.70	0.098
실시예 1	704.09	0.091
실시예 2	995.66	0.075
실시예 3	975.56	0.076
실시예 4	942.10	0.071
실시예 5	943.16	0.072

<69> 또한, 상기 실시예 1 내지 실시예 5에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 고분자 전해질막과 기존의 고분자 전해질막의 메탄올 투과도를 하기 표 2에 정리하였다.

## &lt;70&gt; 【표 2】

	기울기	메탄올 투과도 ( $\text{cm}^3/\text{sec}$ )
나피온 115	0.19112	$2.77 \times 10^{-6}$
실시예 1	0.11898	$1.68 \times 10^{-6}$
실시예 2	0.05807	$8.25 \times 10^{-7}$
실시예 3	0.06399	$9.09 \times 10^{-7}$
실시예 4	0.04737	$7.37 \times 10^{-7}$
실시예 5	0.06309	$8.13 \times 10^{-7}$

<71>      상기 표 1에서 보는 바와 같이, PECVD법을 이용하여 연료전지용 고분자 전해질막에 실리카 박막을 코팅한 실시예 2 내지 실시예 3의 경우, 이온 전도도가 나피온에 비하여 약 20% 감소됨을 알 수 있다.

<72>      그러나, 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 실시예 2 내지 실시예 3의 메탄올 투과도는 나피온에 비하여 약 70% 감소되었다.

<73>      결국 표 1 및 2에서 보는 바와 같이 본 발명의 실시예에 따라 PECVD법을 이용하여 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 고분자 전해질막을 제조하였을 경우, 기존의 상용 나피온막에 비하여 이온 전도도는 크게 감소시키지 않으면서, 메탄올의 투과도는 약 70% 정도로 상당히 감소시킴을 확인할 수 있다.

<74>      <실시예 6>

<75> 연료전지용 고분자 전해질막의 특성을 나타내기 위해, 하기 수학적 1에 나타낸 것처럼 이온 전도도와 메탄올 투과도의 비로 표현되는 특성인자(Characteristic Factor)를 사용하였다

<76> 
$$\text{특성인자} = \frac{\text{이온전도도}}{\text{메탄올투과도}} (\phi) \times 10^{-3}$$

【수학적 1】

<77> 상기 수학적 1로부터 실시예 1 내지 실시예 5 및 기존의 나피온에 대한 특성인자를 구하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

<78> 도 3에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따라 실리콘 박막이 코팅된 연료전지용 고분자 전해질막의 특성인자가 나피온 전해질막에 비해 약 2~3배 더 우수한 것을 알 수 있다.

<79> 즉, 상기 결과로부터 기존의 상용 나피온 전해질막보다 본 발명에 따라 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 고분자 전해질막의 특성이 훨씬 향상되었음을 확인할 수 있다.

<80> <실시예 7: 이오노모 용액 복합 코팅>

<81> PECVD 장치를 이용하여 실리카 박막이 코팅된 연료전지용 고분자 전해질막의 전극과 접촉성을 향상시키기 위해, 5wt% 나피온 용액(듀폰사)을 막의 표면에 뿌려, 건조무게로 2mg/cm<sup>2</sup> 만큼의 나피온 물질을 코팅시켰다.

<82> <실험예 1: 연료전지 성능 측정>

<83> 본 발명의 실시예에 따라 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 고분자 전해질막을 사용하여 직접 메탄올 연료전지를 제작하고, 전지의 성능을 측정하였다. 직접 메탄올 연료전지의 성능 측정은 수동형 메탄올 공급 및 공기호흡형의 조건에서 이루어졌으며, 산화극에는 4.5M 메탄올 용액이 사용되었고, 환원극은 대기중에 노출시켜 산소가 자연적으로 확산되어 공급되도록 하였다.

<84>        연료전지의 성능 측정 결과, 본 발명에 따라 실리콘 박막이 코팅된 연료전지용 고분자 전해질막을 이용하여 제작된 연료전지가 기존의 상용 나피온 전해질막을 사용한 전지보다 30~40% 더 높은 성능을 보였다.

<85>        이는 본 발명에 따라 제조된, 실리콘 박막이 코팅된 연료전지용 고분자 전해질막이 기존의 상용 나피온 전해질막보다 이온 전도도는 비슷하게 유지하면서, 메탄을 투과도는 낮추어 연료전지의 성능을 향상시켰기 때문이다.

#### 【발명의 효과】

<86>        본 발명은 PECVD법 또는 리액티브 스퍼터링법을 이용하여 연료전지용 고분자 전해질막에 무기질 박막을 코팅함으로써, 기존의 상용 고분자 전해질막과 비교했을 때 이온 전도도는 크게 감소시키지 않으나, 메탄을 투과도를 크게 감소시키므로써, 직접메탄을 연료전지의 성능을 향상시키고, 수명을 연장시키는 효과를 얻을 수 있다. 또한, PECVD 또는 스퍼터링법은 전해질막을 대량으로 개질하는 데 매우 유리한 방법으로서, 값싸고 효과적으로 메탄을 저투과성 복합 전해질막을 제조할 수 있다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

플라즈마 화학기상 증착법 또는 리액티브 스퍼터링법을 이용하여 연료전지용 고분자 전해질막의 표면에 무기질 박막을 코팅하여 복합막을 얻는 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

**【청구항 2】**

제1항에 있어서,

상기 무기질 박막을 구성하는 무기질은 실리콘 옥사이드( $\text{SiO}_2$ ), 티타늄 옥사이드( $\text{TiO}_2$ ), 지르코늄 옥사이드( $\text{ZrO}_2$ ), 지르코늄 포스페이트( $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ), 제올라이트, 실리카라이트 및 알루미늄 옥사이드( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )로 구성되는 군으로부터 1 이상 선택되는 것을 특징으로 하는, 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

**【청구항 3】**

제1항에 있어서,

상기 연료전지용 고분자 전해질막은 과불소화술폰산 계통인 나피온막, 다우막, 플레미온막, 아씨플렉스막, 밤막 또는 고어막; 탄화수소계열의 수소이온전도성 고분자인 술폰화 폴리술폰, 술폰화 폴리에틸렌, 술폰화 폴리프로필렌, 술폰화 폴리스티렌, 술폰화 폴리페놀포름알데하이드, 폴리스티렌 다이비닐벤젠 술폰산, 술폰화 폴리벤지이미다졸, 술폰화 폴리아미드 또는 술폰화 폴리에테르-에테르 케톤으로 제조된 전해질막; 또는 플루오르계열의 수소이온전도성 고분자인 술폰화 폴리비닐리덴 플루오라이드, 술폰화 폴리테트라플루오르에틸렌 또는 플루오르화

에틸렌 프로필렌으로부터 제조된 전해질막인 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 플라즈마 화학기상 증착시 단량체로서 알루미늄, 티타늄, 실리콘, 또는 지르코늄이 포함된 유기금속화합물로 구성되는 군으로부터 1 이상 선택되는 반응물을, 산소, 질소, 수소, 수증기, 및 알곤 기체로 구성되는 군으로부터 1 이상 선택되는 기체와 함께 사용하는 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

【청구항 5】

제1항 또는 제4항에 있어서,

상기 유기금속화합물은 트리메틸디실록산(TMDSO), 헥사메틸 디실록산(hexamethyl disiloxane, HMDSO), 헥사메틸디실란, 테트라에틸 오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS), 테트라메틸 오르소실리케이트(tetramethyl orthosilicate), 테트라부틸 오르소실리케이트(tetrabutyl orthosilicate), 테트라아이소프로필 오르소실리케이트(tetraisopropyl orthosilicate), 알루미늄 메톡사이드, 알루미늄 에톡사이드, 알루미늄 부톡사이드, 알루미늄 이소프로폭사이드, 타이타늄에톡사이드, 타이타늄메톡사이드, 타이타늄부톡사이드, 타이타늄이소프로폭사이드, 지르코늄에톡사이드, 및 지르코늄부톡사이드로 구성되는 군으로부터 1이상 선택되는 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

**【청구항 6】**

제1항에 있어서,

상기 리액티브 스퍼터링시 순도 99% 이상의 순도를 갖는 Si, SiO<sub>2</sub>, SiNH, Al, Zr, 또는 Ti 금속 타겟을 사용하고, 초기 진공도를 1.0×10<sup>-3</sup> torr 내지 1.0×10<sup>-6</sup>torr 범위의 고진공으로 유지하는 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

**【청구항 7】**

제1항에 있어서,

상기 리액티브 스퍼터링시 타겟 표면의 산화층 형성을 막기 위하여, 99.9% 이상의 알곤 가스를 도입하여 타겟표면을 스퍼터링하여 깨끗하게 한 후 무기막을 증착하는 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

**【청구항 8】**

제1항에 있어서,

상기 플라즈마 화학기상 증착 장치 또는 리액티브 스퍼터링 장치의 마이크로파 출력의 범위는 10와트 내지 500와트인 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

**【청구항 9】**

제1항에 있어서,





상기 플라즈마 화학기상 증착 장치 또는 리액티브 스퍼터링 장치의 반응기내 압력 범위는 1.0 내지 1000밀리토르인 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 플라즈마 화학기상 증착 장치 또는 리액티브 스퍼터링 장치의 알곤 전처리 전자파 출력의 범위는 10와트 내지 500와트인 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

【청구항 11】

제1항 또는 제10항에 있어서,

상기 플라즈마 화학기상 증착 장치의 알곤 전처리 압력 범위가 1.0 내지 500밀리토르인 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

상기 플라즈마 화학기상 증착 장치의 반응기내 반응기체 압력의 범위가 10 밀리토르 내지 500밀리토르인 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

## 【청구항 13】

제1항에 있어서,

상기 플라즈마 화학기상 증착 장치의 전극간 거리는 1 내지 30센티미터인 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

## 【청구항 14】

제1항에 있어서,

상기 무기질 박막의 두께는 1.0 내지 500 나노미터인 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

## 【청구항 15】

제1항에 있어서,

연료전지 제조시 전극과의 접촉성을 증가시키기 위해, 상기 무기질 박막의 코팅 후, 상용 고분자 전해질막의 이오노머 용액을 물과 이소프로필 알코올 용매에 섞어 복합막 표면에 코팅시키는 과정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막의 제조 방법.

## 【청구항 16】

제1항 내지 제15항에 기재된 방법에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막.

## 【청구항 17】

제1항 내지 제15항에 기재된 방법에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합고분자 전해질막을 채용한 전해질막-전극 접합체.

【청구항 18】

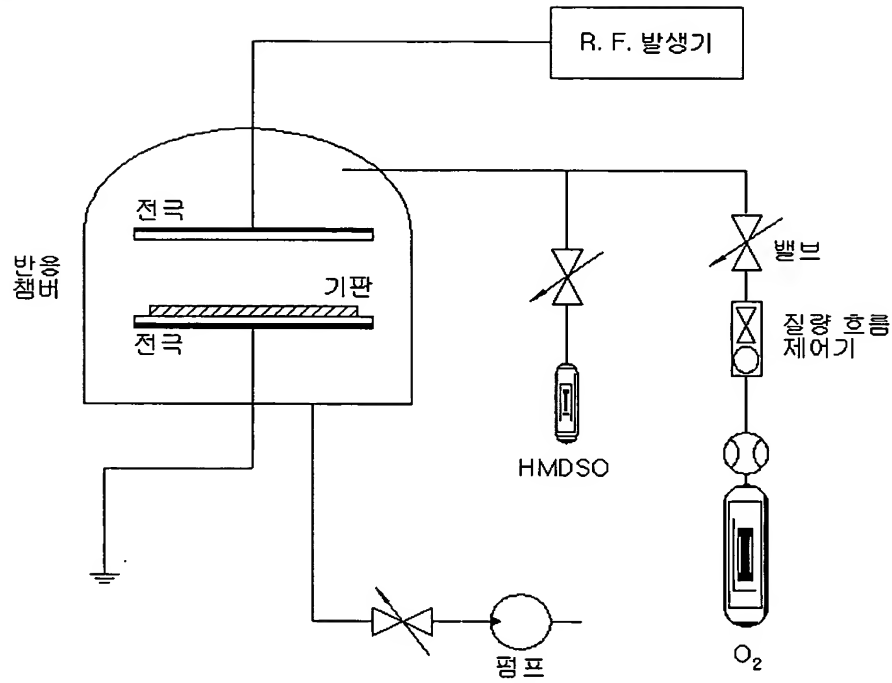
제1항 내지 제15항에 기재된 방법에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합 고분자 전해질막에 전극의 촉매를 직접 코팅하는 공정을 거치는 것을 특징으로 하는 전해질막-전극 집합체의 제조 방법.

【청구항 19】

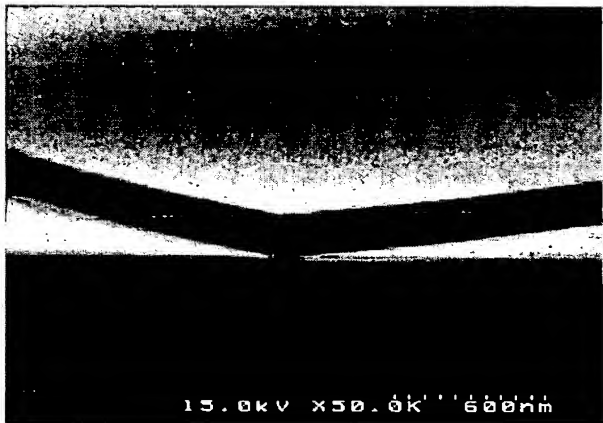
제1항 내지 제15항에 기재된 방법에 의해 제조된 무기질 박막이 코팅된 연료전지용 복합 고분자 전해질막을 채용한 연료전지.

【도면】

【도 1】

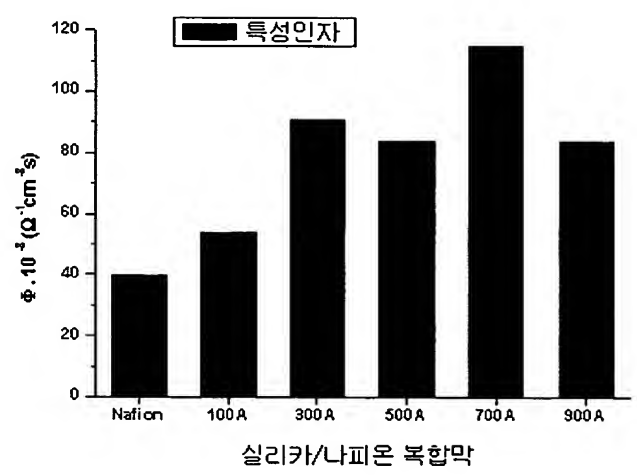


【도 2】





【도 3】



BEST AVAILABLE COPY